

Japan Patent Office(JP)  Patent application publication  
 Unexamined patent publication bulletin(A) JP2002-309015  
 43. Publication date 23/10/2002

51 Int. Cl. <sup>5</sup>	Identification No.	FI	Theme code(Reference)		
C08 J 5/18	CFD	C08 G 5/18	CFD	2H049	
C08G 64/16		64/16		2H090	
G02B 1/04		G02B 1/04		2H091	
	5/30	5/30		4F071	
G02F 1/33	500	G02F 1/33	500	4J029	

Request for Examination Yet not requested No. of claims 4(Total pages 8)

(21) Application No JP2001-119408

(22) Application date 2001/04/18

(71) Applicant 000215888

54. Title of the Invention Optical film

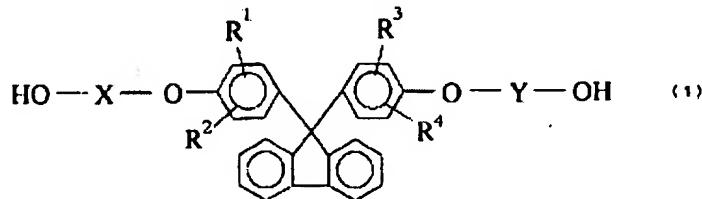
(57) [Abstract]

[Problem] The objective is to provide polycarbonate resin with outstanding transparency, hue and heat resistance and liquid crystal display, and optical film formed by polyester polycarbonate.

[Solution] An optical film is formed by polyester polycarbonate or polycarbonate resin comprising 9,9-bis(hydroxyalkoxyphenyl)fluorene, where total hydroxyl component is 5 to 100 mol%.

Claim(s)

[Claim 1] An optical film is formed by polycarbonate resin comprising atleast one kind of dihydroxy component selected from the group of compound represented by below mentioned general formula (1), where total dihydroxy component is 5 to 100 mol%.



[wherein, R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> independently represents hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, aryl group having 6 to 20 carbon atoms, cycloalkoxy group having 6 to 20 carbon atoms, and aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms. X, Y may be alkylene group]

having 2 to 10 carbon atoms, arylene group having 6 to 20 carbon atoms, aralkyl having 7 to 20 carbon atoms.

[Claim 2]

An optical film is formed by polyester carbonate resin comprising atleast one kind of dihydroxy component selected from the group of compound represented by above mentioned general formula (1), where total dihydroxy component is 5 to 100 mol%.

[Claim 3]

An optical film mentioned in claim 1 or 2, wherein optical film is a film used for liquid crystal display.

[Claim 4]

An optical film mentioned in claim 1 or 2, wherein dihydroxy component is 9,9-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluorene.

[Detailed description of the Invention]

[0001]

[Technical field related to the Invention] The invention relates to an optical film that is suitable for films, such as phase difference film, film for liquid crystal substrate, memory card, etc.. Specifically, it relates to an optical film with outstanding transparency, hue and heat resistance, and excellent liquid crystal display.

[0002]

[Prior Art]

In recent years, the short and small demands for electrical devices are increasing. The liquid crystal display is used in display portions, e.g, mobile terminal. The plastic film of polycarbonate with light characteristics cannot be divided into liquid crystal film or phase difference film that are used for liquid crystal display.

[0003] But in case of polycarbonate obtained by normal bisphenol A, it possesses optical anisotropy because of polar anisotropy in aromatic environment, phase separation occur easily, and when film is used for liquid crystal display, angle becomes small, and further it affects the visibility with weak contrast.

[0004]

On the other hand, polycarbonate resin and polyester polycarbonate resin used in optical film is mentioned in kokai no. JP10-101786 and JP10-87800. In this publication, the resin excels in heat resistance, and used for optical disc after injection extrusion is also mentioned.

[0005]

[Problem to be solved by the Invention]

The invention aims at providing optical film formed by polycarbonate resin and polyester

carbonate resin, which excels in transparency, hue and heat resistance, and possesses excellent liquid crystal display.

[0006]

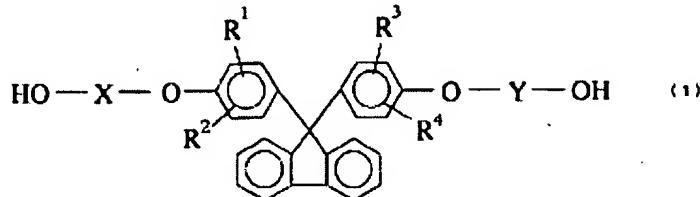
The inventor made a diligent research and found that the film formed by specific structure of polycarbonate resin and polyester carbonate resin obtained by using 9,9-bis(hydroxyalkoxyphenyl)fluorine has outstanding hue, transparency, film strength and heat resistance, and has excellent liquid crystal display because of elongation film characteristic.

[0007]

[Steps to solve the problem]

An optical film is formed by polycarbonate resin comprising atleast one kind of dihydroxy component selected from the group of compound represented by below mentioned general formula (1), where total dihydroxy component is 5 to 100 mol%.

[Formula 2]



[0009] [wherein, R<sub>1</sub> to R<sub>4</sub> independently represents hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, aryl group having 6 to 20 carbon atoms, cycloalkoxy group having 6 to 20 carbon atoms, and aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms. X, Y may be alkylene group having 2 to 10 carbon atoms, arylene group having 6 to 20 carbon atoms, aralkyl having 7 to 20 carbon atoms.

[0010]

Polycarbonate resin and polyester carbonate resin formed by dihydroxy component, contains 5 to 100 mol% total dihydroxy component, preferably 10 to 95 mol%, and most preferred 30 to 85 mol%. In case less than 5 molar%, angle becomes small when used as material for liquid crystal display, and hence undesirable.

[0011]

Polycarbonate resin used in the invention is obtained by reacting dihydroxy compound and carbonate precursor.

[0012]

Furthermore, polyester carbonate resin used in the invention is obtained by reacting dihydroxy compound, dicarboxylic acid compound, and carbonate precursor.

[0013]

The examples of dihydroxy component represented by above mentioned formula (1) are 9,9-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[3-methyl-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[3-tert-butyl-4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[4-(2-hydroxyisopropoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[3-methyl-4-(2-hydroxyisopropoxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[4-(3-hydroxyneopentyloxy)phenyl]fluorene, 9,9-bis[3-methyl-4-(3-hydroxyneopentyloxy)phenyl]fluorene, etc.. Amongst these, 9,9-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]fluorene is preferred.

[0014]

Moreover, dihydroxy components other than represented by above mentioned formula are dihydroxy components of polycarbonate or polyester carbonate resin, e.g., hydroquinone, resorcinol, 4,4'-biphenol, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane (bisphenol E), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propane (bisphenol C), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane (bisphenol Z), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)pentane, 4,4'-(p-phenylene diisopropylidene)diphenol,  $\alpha$ ,  $\alpha$ '-bis(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzene (bisphenol M), 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-4-isopropylcyclohexane, 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (bisphenol fluorene), etc.. Amongst these, bisphenol A, bisphenol Z, bisphenol C, bisphenol E, bisphenol M, bisphenol fluorene are preferred, and most preferred is bisphenol A.

[0015]

The preferred above mentioned dicarboxylic acids are terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc.. These dicarboxylic acids are preferred to use by reacting as chloride acid or ester compound. Moreover, during the preparation of polyester carbonate resin, dicarboxylic acid is preferred to be used in the range of 0.5 to 45 molar%, preferably 1 to 40 molar%, when dihydroxy component and dicarboxylic acid component are 100 molar% in total.

[0016]

Polycarbonate resin and polyester carbonate resin are manufactured by well-known preparation method of polycarbonate resin and polyester carbonate resin, e.g., the reaction of dihydroxy component, bifunctional carboxylic acid with phosgene or carbonate precursor, e.g., diester carbonate. The basic process of the preparation method

is discussed further.

[0017]

As carbonate precursor, e.g., the reaction where phosgene is used, the reaction is generally carried out in the presence of bonding agent and solvent. As bonding agent, alkali metal hydroxide, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, or amino compound, e.g., pyridine, etc. are used. As solvent, halogenated hydrocarbon, e.g., methylene chloride, chlorobenzene, etc. are used. In order to accelerate the reaction, tertiary amine or quaternary ammonium salts are used as catalyst. During that time, the reaction time is, generally, 0 to 40°C, and reaction time is few minutes to 5 hrs..

[0018]

The transesterification reaction using diester carbonate as carbonate precursor is carried out by heating and agitating fixed amount of aromatic dihydroxy compound and carbonate diester in non-active gas atmosphere, and filtering out the produced alcohol or phenol. The reaction temperature is generally different from the boiling point of produced alcohol or phenol, usually in the range of 120 to 350°C. The reaction maintains the low pressure initially, and the reaction is completed while filtering the produced alcohol or phenol. Further, in order to accelerate the reaction, the catalyst used in transesterification reaction can also be used. Diester carbonate used in transesterification reaction is diphenyl carbonate, dinaphthyl carbonate, bis(diphenyl)carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dibutyl carbonate, etc. Diphenyl carbonate is preferred most.

[0019]

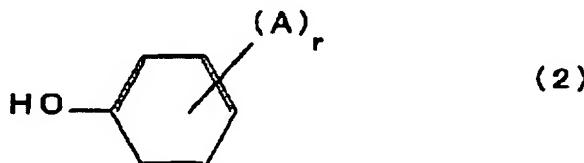
Polycarbonate resin and polyester carbonate resin used in the invention can also be used as end capping agent like multifunctional phenol in polymerization reaction. When phosgene is used as carbonate precursor in the reaction, monofunctional phenol is generally used as end capping agent in order to adjust molecular weight. Furthermore, the obtained resin excels in heat stability because the group based on monofunctional phenol blocks the terminal.

[0020]

The monofunctional phenol group is represented by below mentioned formula (2).

[0021]

[Formula 3]



[0022]

[Wherein, A is hydrogen atom, alkyl or aryl group with straight chain or branched chain with 1 to 9 carbon atoms, r is between 1 to 5, preferably 1 to 3.] The concrete examples of monofunctional phenol group are phenol, p-tert-butylphenol, p-cumylphenol, and isooctylphenol.

[0023]

The limiting viscosity of above mentioned polycarbonate resin and polyester resin is 0.3 to 1.5, preferably 0.35 to 1.3, and most preferred 0.4 to 1.2, at 20°C in the solution where polymer was dissolved in methylene chloride. If limiting viscosity is in the above mentioned range, the film strength is strong, melt viscosity and solution viscosity is appropriate, and handling is also simple, hence desirable.

[0024]

The desirable light transmittance of 100  $\mu\text{m}$  optical film formed by polycarbonate resin and polyester resin is atleast 89%.

[0025]

Furthermore, the retardation of an optical film is preferred to be less than 20 nm when measured unstretched under no load. When film is stretched, the measured retardation is 100 to 1200 nm under no load. When non-stretched film is used as liquid crystal substrate, retardation is large and contrast is weak, and hence undesirable. Moreover, in order to remove the color of stretched phase difference film, the retardation is preferred to be in range of 100 to 1200.

[0026]

Polycarbonate resin and polyester carbonate resin used for optical film are required to have high heat resistance in order to have long lasting film. The preferred glass transition temperature ( $T_g$ ) is atleast 120°C, preferably atleast 140°C. Polycarbonate resin and polyester carbonate resin having aromatic group in main chain has outstanding transparency, heat resistance, and acts as a perfect material for film. Moreover, it can be used after blending atleast two kinds.

[0027]

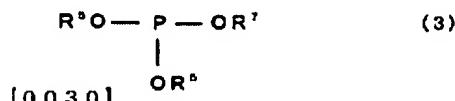
Phosphorous compound of atleast one kind selected from the group of phosphoric acid, phosphorous phosphoric acid, phosphonic acid, phosphinous acid, and their esters can be blended with above mentioned polycarbonate resin and polyester carbonate resin, if required. The required amount of phosphorous compound is 0.0005 to 0.02% by weight, preferably 0.001 to 0.01% by weight as per above-mentioned resin. When phosphorous compound is blended with the resin, the heat stability is improved, molecular weight decreases during molding or color deterioration can be prevented.

[0028]

Phosphorous compound can be atleast one kind selected from the group of phosphoric acid, phosphoric acid, , phosphonic acid, phosphinous acid and their esters. The preferred phosphorous compound can be atleast one kind selected from the group represented by following general formula.

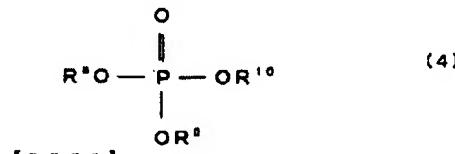
[0029]

[Formula 4]



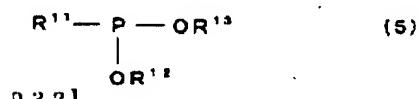
[0030]

[Formula 5]



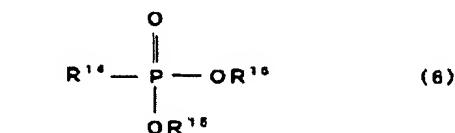
[0031]

[Formula 6]



[0032]

[Formula 7]



[0033]

[Wherein, R<sup>5</sup> to R<sup>6</sup> may be hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, e.g., methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, hexadecyl, octadecyl, etc., aryl group having 6 to 15 carbon atoms, e.g., phenyl, tolyl, naphthyl, aralkylene group having 7 to 18 carbon atoms, e.g., benzyl, phenethyl. When in 1 compound atleast two alkyl groups are present, both the rings can bonded together to form a ring.]

[0034]

The phosphorous compound represented by formula (3) are triphenyl phosphite,

trisnonylphenyl phosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite, tridecyl phosphite, trioctyl phosphite, triocta decyl phosphite, didecyl monophenyl phosphite, di isopropyl monophenyl phosphite, monobutyl diphenyl phosphite, monodecyl diphenyl phosphite, monoocetyl diphenyl phosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, etc.

[0035]

The examples of phosphorous compound represented by formula (4) are tributyl phosphate, trimethyl phosphate, triphenyl phosphate, triethyl phosphate, diphenyl mono ortho xenyl phosphate, dibutyl phosphate, dioctyl phosphate, diisopropyl phosphate, etc.. The examples of phosphorous compound represented by formula (5) are tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4-diphenylene phosphonite, etc.. The examples of phosphorous compound represented by formula (6) are dimethyl benzene phosphonate, diethyl benzene phosphonate, dipropyl benzene phosphonate, etc..

[0036]

Amongst these, trisnonylbutyl phosphate, tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4-diphenylene phosphonite are preferred.

[0037]

An antioxidant can also be added to polycarbonate resin and polyester carbonate resin in order to prevent oxidation. The examples of phenol antioxidants are triethylene glycol-bis[3-(3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,6-hexanediol-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, pentaerythritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate], octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, N,N-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocynamide), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphonate -diethylester, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocynate, 3,9-bis[1,1-dimethyl-2-[ $\beta$ -(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propynloxy]ethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecane, etc. The preferred amount of antioxidant is 0.0001 to 0.05% by weight with respect to above-mentioned resin.

[0038]

Furthermore, higher aliphatic ester of monovalent or multivalent alcohol can be added to polycarbonate resin and polyester carbonate resin.

[0039]

As higher aliphatic ester, partial ester or ester of monovalent or multivalent alcohol having 1 to 20 carbon atoms and saturated aliphatic acid with 10 to 30 carbon atoms are preferred. The examples of partial ester or ester of monovalent or multivalent alcohol and saturated aliphatic acid are monoglycidyl stearate, monosorbitate stearate, monoglycidyl behenic acid, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol tetrastearate, propylene glycol monostearate, stearyl stearate, palmityl palmitate, butyl stearate, methyl laurete, isopropyl palmitate, 2-ethylhexyl stearate, etc.. Among these, monoglycidyl stearate, and pentaerythritol tetrastearate are preferred.

[0040]

The amount of alcohol and saturated aliphatic acid is 0.01 to 2% of weight, preferably 0.015 to 0.5% by weight, most preferred 0.02 to 0.2% by weight with respect to above mentioned resin. If the amount is in above-mentioned range, it excels in mold release characteristics, and further mold release agent is migrated and adhered on metal surface.

[0041]

Moreover, various additive agents, e.g., optical stabilizer, colorant, antistatic agent, lubricant, filler, etc. , other polycarbonate resin or other plasticizer resin can also be added to polycarbonate resin and polyester carbonate resin in the range that does not impair the objective of the invention.

[0042]

As the method of preparing film from polycarbonate resin and polyester carbonate resin, the method with no optical defects and uniform thickness, e.g, gel, spit, fish eye, scratch, etc. are preferred. For example, solvent cast method, melt extrusion method, calendar method, etc. are given. Among these, it is better to adopt casting method from solution in order to have high uniformity in the film. The casting method is, generally, extrusion of solution from dye, doctor knife method is preferably used. As solution, organic solvent, e.g., methylene chloride, chloroform, toluene, dimethyl formamide, N-methyl pyrrolidone, etc.. These can be used independently, or in combination. Since liquid crystal display film

is a thin film, highly concentrated solution of strength atleast 15% by weight , preferably atleast 20% by weight, is used.

[0043]

The film thickness is selected as per the requirement, preferably it is 50 to 500  $\mu\text{m}$ , most preferred 80 to 300  $\mu\text{m}$ . In this range, high retardation is obtained based on flexibility anisotropy in phase difference film, moreover, inflexible film is obtained. Furthermore, easy film preparation is required. Furthermore, in phase difference film, it is easy to obtain target retardation with sufficient accuracy by extension.

[0044]

In order to use the obtained film as phase difference film, the phase difference film possessing optimum double refraction characteristics should be atleast stretched along one axis. As an method of stretching along one axis, horizontal stretch by Tenta method, horizontal stretch in between the rolls, rolling in between the rolls, etc., any of the method can be used.

[0045]

The extension temperature used should be atleast glass transition temperature ( $T_g$ ) – 50°C of the resin, less than ( $T_g$ ) + 20°C, preferably( $T_g$ ) – 30°C, less than ( $T_g$ ) + 10°C. If extension takes place at the above mentioned range, uniform alignment is preferred without freezing the movement of polymer molecules, furthermore, when the movement of polymer molecules is moderate, relaxation of alignment is difficult to occur, and desired orientation can be obtained easily by controlling the orientation.

[0046]

Moreover, extension parameter can be selected as per the dimensions of retardation of the film. This value also depends on extension temperature and film thinness. Generally, in thin films, the extension parameter is small, but it should be large in case of thick film. The retardation value of phase difference substrate used in STN type liquid crystal display is, generally, 100 to 1200 nm, preferably 150 to 650 nm. Furthermore, the amplitude of retardation is preferred to be less than 10%, preferably less than 5%. If the amplitude of retardation becomes very high, deviation of color reparation occurs, and leads to inconsistent color.

[0047]

After a phase difference film forms transparent electrode for liquid crystal display, which uses barrier film and indium, tin oxide as target, it is laminated on the deflection plate, and is preferably used as a complex deflection plate. The complex deflection plate is,generally, formed by pasting together single or multiple layers of optical axis of

deflection plate and optical axis of phase difference film in the range of 40 to 50°. This complex deflection plate excels in heat resistance, durability, and has characteristic of less retardation with passage of time.

[0048]

The value K is specified by the product of film thickness  $t$  (nm) and absolute value of difference of refractive index  $nz$  of depth and average value of refractive indexes  $nx$  and  $ny$  of in-plane direction.

$$K = / (nx + ny)2 - nz) / x t$$

If K value becomes large, the display used in case of liquid crystal display data appears blurred, therefore, it is preferred to be less than 120.

[0049]

Moreover, by arranging the above mentioned phase difference film between the apparent side of deflection plate and liquid crystal cell, the liquid crystal display panel that has arranged the deflection plate on one or both sides of liquid crystal cell, can form the liquid crystal display panel of monochrome display which fades the color by double refraction of liquid crystal, and can form a full color liquid crystal display panel by putting a color mask of 3 colors of RGB on the liquid crystal display for monochrome display.

[0050]

The film obtained from polycarbonate resin or polyester carbonate resin, when used as optical film, excels in transparency, hue, and heat resistance, and also in liquid display. The film can suitably be used as optical film, e.g., liquid crystal display or liquid crystal substrate along with transparent electrically conductive film or polarized substrate, as gas barrier film, solvent resistant film are attached on both the sides of the obtained film. Specifically, it can be used in pocket bell, mobile phone, handy terminal, various display data, etc..

[0051]

[Embodiment(s)]

The invention can be explained with the help of following embodiments. In the embodiments "parts" represents "parts by weight" and "%" indicates "% by weight". The evaluations were done as follows.

- (1) Limiting viscosity; It was measured at 20°C after dissolving polymer in methylene chloride .
- (2) Glass transition temperature ( $T_g$ ): It was measured by 910 type DSC (Dupont product).
- (3) Tensile elongation strength, tensile elongation point: The tensile elongation strength and tensile elongation point of 0.1 mm thick film was measured by

Tensiron universal testing machine.

(4) b value of film: The value of 0.1 mm thick film was measured by Hitachi U-3000 optical photometer by light source C.

(5) Total light transmittance: It was measured in accordance with ASTM D-1003 by Nippon Denshoku sigma 80.

[0052]

[Embodiment 1]

38 parts pyridine and 360 parts methylene chloride was put in the reactor equipped with thermometer, stirrer, and drop funnel. In this, 48.4 parts 9,9-bis[4-(2-hydroxy ethoxy)phenyl]fluorine (abbreviated as "BHEPF") was melted, and 9.6 parts of phosgene was blown for 25 mins. while stirring at 15 to 25°C. At the same time, 10.4 parts (30 mol% with respect to total mole of dihydroxy component and dicarboxylic component) terephthalate chloride, and 0.54 parts p-tert-butylphenol was dissolved in 100 parts of methylene chloride and was dripped. After the complete blowing of phosgene, it was stirred for 1 hr at 28 to 33°C, and reaction was completed. After the completion of the reaction, the product was diluted by methylene chloride, after washing it with water, hydrochloric acid acidity was washed with water, electrical conductivity of water phase was almost same as ion exchange water, methylene chloride phase was concentrated, and polyester carbonate resin concentration of 20% of the solution was obtained (polymer yield 95%) after evaporation. The proportion of ester group of polymer was 59 mol% (ester group and carbonate group was total 100 mol%), limiting viscosity was 0.474, and  $T_g$  was 162°C.

[0053]

Polycarbonate solution was removed from T die at 20°C, spread over the stainless board, methylene chloride was evaporated while increasing the temperature, peeled off from stainless board, and further a film of thickness 100  $\mu\text{m}$  was obtained after removing methylene chloride. The casting film was good, b value of the film was 0.5, total light transmittance was 90%, elongation strength was 78.4 Mpa, tensile elongation elasticity was 20%. Subsequently, the film was stretched 100% monoaxially at 160°C by Tenta method.

[0054]

[Embodiment 2]

24.2 parts (50 mol% with respect to total mol of dihydroxy component) BHEPF, 13.6 parts (50 mol% with respect to total mol of dihydroxy component) bisphenol A, 8.2 parts (25 mol% with respect to total mol of dihydroxy and dicarboxylic acid components) dimethyl terephthalate, 1.7 parts (25 mol% with respect to total mol of dihydroxy and

dicarboxylic acid components) dimethyl isophthalate, and 20.8 parts diphenyl carbonate were inserted in the stainless reactor equipped with stirrer. To this,  $6 \times 10^{-5}$  parts of catalyst tetrabutoxy titanium was added, and removal of methanol and phenol was carried out at 200 to 220°C. After the complete removal, 1 µl trimethyl phosphoric acid and 0.1 ml 0.5% geranium oxide solution was added, the temperature was increase slowly to 260 to 280°C and decompression was raised to 13.3Pa. After achieving the suitable melt viscosity, the reaction was stopped, and 46.4 parts polyester carbonate (97% yield) was obtained. The proportion of ester group of polymer was 58 mol% (ester group and carbonate group was total 100 mol%), limiting viscosity was 0.457, and  $T_g$  was 155°C. 100 µm thick film was obtained from polycarbonate solution same as embodiment 1. The casting film was good, and total light transmittance was 90%. Susequently, the film was stretched 100% monoaxially at 155°C by Tenta method. After making it liquid crystal display as embodiment 1, clear full color display was obtained with wide angles.

[0055]

[Embodiment 3]

Using apparatus of embodiment 2, 439 parts BHEPF, 214 parts diphenyl carbonate and  $9.1 \times 10^{-3}$  parts tetramethyl ammonium hydroxide was inserted, and was melted at 140°C after nitrogen substitution. After 30 mins of stirring, the temperature was raised to 180°C, the reaction was carried out at decompression  $1.33 \times 10^4$  Pa and product phenol was extracted. After that, the temperature was increased to 200°C, pressure was reduced slowly, phenol was extracted at  $6.67 \times 10^3$  Pa and reaction was carried out for 30 mins. furthermore, at 220 to 260°C, pressure was reduced to  $1.33 \times 10^2$  Pa, finally after carrying out reaction for 1 hr at  $1.33 \times 10^2$  Pa,  $1.2 \times 10^{-2}$  parts end capping agent bis(2-methoxy carbonylphenyl)carbonate was added. After stirring for 30 mins at 260°C,  $1.33 \times 10^2$  Pa,  $1.2 \times 10^{-2}$  parts dodecylbenzene sulfonate tetrabutyl phosphonium was added and again stirred nad reaction was completed (polymer yield 99%). The limiting viscosity of polymer was 1.15, and  $T_g$  was 145°C. 100 µm thick film was obtained from methylene chloride solution of polymer same as embodiment 1. The casting film was good, and total light transmittance was 90%. Subsequently, the film was stretched 100% monoaxially at 145°C by Tenta method. After making it liquid crystal display as embodiment 1, clear full color display was obtained with wide angles.

[0056]

[Embodiment 4]

Using apparatus of embodiment 2, 219 parts BHEPF(50 mol% of total dihydroxy component), 114 parts (50 mol% of total dihydroxy component) bisphenol A, 218 parts diphenyl carbonate,  $9.1 \times 10^{-3}$  parts tetramethyl ammonium hydroxide, and  $4.0 \times 10^{-4}$  parts

caustic soda were inserted, the reaction was carried out same as embodiment 3, and polymer was obtained (polymer yield 99%). The limiting viscosity of polymer was 1.09, and  $T_g$  was 147°C. 100  $\mu\text{m}$  thick film was obtained from methylene chloride solution of polymer same as embodiment 1. Subsequently, the film was stretched 100% monoaxially at 147°C by Tenta method. After making it liquid crystal display as embodiment 1, clear full color display was obtained with wide angles.

[0057]

[Comparative Example 1]

Using apparatus of embodiment 1, 89 parts 25% caustic soda, 464 parts ion exchange water, 0.14 parts hydrosulfide, 71 parts bisphenol A, 173.4 parts methylene chloride were added and stirred. The reaction was carried out after blowing 34.4 parts phosgene at 20 to 25°C. After the complete blowing of phosgene, 5.3 parts 48.5% caustic soda solution, 0.75 parts p-tert-butylphenol was added, emulsified, and reaction was completed after stirring for 4 hrs. After the completion of the reaction, it was diluted by 400 parts of methylene chloride, washed repeatedly with ion exchange water, methylene chloride layer was separated after purification, and polycarbonate solution of 20% concentration (polymer yield 98%) was obtained by evaporating and concentrated methylene chloride. after evaporation. The limiting viscosity was 0.812, and  $T_g$  was 154°C. 100  $\mu\text{m}$  thick film was obtained from methylene chloride solution of polymer same as embodiment 1. Subsequently, the film was stretched 100% monoaxially at 154°C by Tenta method. After making it liquid crystal display as embodiment 1, clear full color display was obtained with small angle. In case of black display, color is there, but comparatively contrast would be weak, and visibility is also affected.

[0058]

[Result of the Invention]

An optical film obtained by the invention has outstanding transparency, hue and heat resistance, and liquid crystal display. It is suitably used for liquid crystal display film material, e.g., plastic cell board, phase difference film, etc..



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-309015

(P2002-309015A)

(43)公開日 平成14年10月23日 (2002.10.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	C F D 2 H 0 4 9
C 0 8 G 64/16		C 0 8 G 64/16	2 H 0 9 0
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	2 H 0 9 1
	5/30	5/30	4 F 0 7 1
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-119408(P2001-119408)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(22)出願日 平成13年4月18日 (2001.4.18)

(72)発明者 徳田 俊正

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルム

(57)【要約】

【課題】 透明性、色相および耐熱性が良好で、液晶表示に優れたポリカーボネート樹脂およびポリエスチルカーボネート樹脂より形成される光学フィルムを提供する。

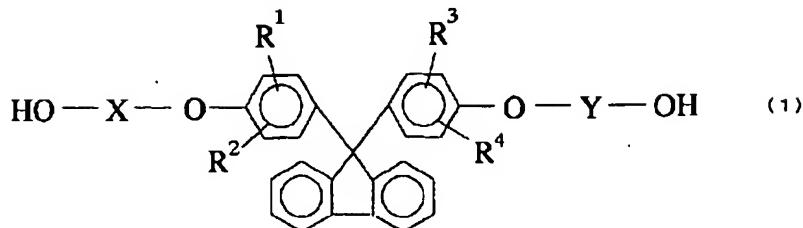
【解決手段】 全ジヒドロキシ成分の5～100モル%が、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレン類からなるポリカーボネート樹脂またはポリエスチルカーボネート樹脂より形成される光学フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全ジヒドロキシ成分の5~100モル%\*

\*が、下記一般式(1)

【化1】



(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシル基、炭素原子数6~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のシクロアルコキシル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基を表し、X、Yはそれぞれ炭素原子数2~10のアルキレン基、炭素原子数6~20のアリーレン基、炭素原子数7~20のアラルキレン基を表す。)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のジヒドロキシ成分からなるポリカーボネート樹脂より形成される光学フィルム。

【請求項2】 全ジヒドロキシ成分の5~100モル%が、前記一般式(1)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のジヒドロキシ成分からなるポリエステルカーボネート樹脂より形成される光学フィルム。

【請求項3】 光学フィルムが液晶ディスプレー用フィルムである請求項1または2記載の光学フィルム。

【請求項4】 ジヒドロキシ成分が9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンである請求項1または2記載の光学フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、位相差フィルム、液晶基板用フィルム、光メモリーカード等に好適に使用される光学フィルムに関する。さらに詳しくは透明性、色相および耐熱性が良好で、液晶表示に優れた光学フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の軽薄短少化が益々進行し、モバイル端末などの表示部分には液晶ディスプレーが用いられ、この液晶ディスプレーに用いられる液晶基板用フィルムや位相差フィルムに、割れない、軽い特徴を持ったポリカーボネート樹脂等のプラスチックフィルム

10※ムが使用されるようになってきた。

【0003】しかしながら、通常のビスフェノールAより得られるポリカーボネート樹脂において、芳香環がその分極率異方性から光学的に異方性を有し、位相差を生じ易く、液晶ディスプレー用のフィルムに使用した際に視野角が狭くなり、またコントラストに劣り視認性を損なう場合があった。

【0004】一方、本発明の光学フィルムに使用されるポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂は、それぞれ特開平10-101786号公報および特開平10-87800号公報に記載されている。かかる公報には、これらの樹脂が耐熱性に優れ、殊に射出成形して光ディスクに用いられることが示されているに過ぎない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光学フィルムとして使用する際に、透明性、色相および耐熱性が良好で、液晶表示に優れたポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂より形成される光学フィルムを提供することにある。

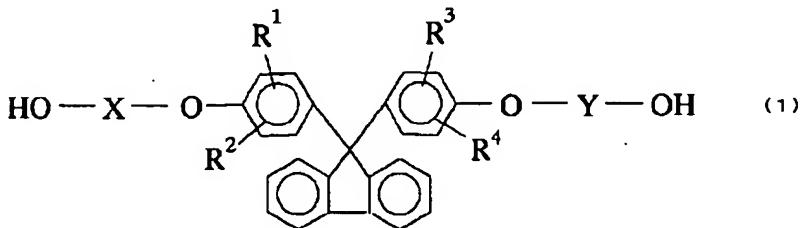
【0006】本発明者はこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、9,9-ビス(ヒドロキシアルコキシフェニル)フルオレン類を使用することにより得られた特定構造のポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂より形成されたフィルムが、驚くべきことに色相、透明性、フィルム強度および耐熱性に優れ、延伸フィルム特性が良好で液晶表示に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、全ジヒドロキシ成分の5~100モル%が、下記一般式(1)

【0008】

【化2】



【0009】(式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシル基、炭素原子数6～20のシクロアルキル基、炭素原子数6～20のシクロアルコキシル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基を表し、X、Yはそれぞれ炭素原子数2～10のアルキレン基、炭素原子数6～20のアリーレン基、炭素原子数7～20のアラルキレン基を表す。)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のジヒドロキシ成分からなるポリカーボネット樹脂またはポリエステルカーボネット樹脂より形成される光学フィルムが提供される。

【0010】本発明で使用されるポリカーボネット樹脂およびポリエステルカーボネット樹脂は、それを構成するジヒドロキシ成分として、前記式(1)で表される化合物を全ジヒドロキシ成分の5～100モル%、好ましくは10～95モル%、さらに好ましくは30～85モル%含有する。5モル%未満の場合、本発明の目的である光学フィルム用材料として液晶表示に使用した際に視野角が狭くなるなどの不満足な性質となり好ましくない。

【0011】本発明で使用されるポリカーボネット樹脂は、ジヒドロキシ化合物とカーボネット前駆体とを反応させて得る事ができる。

【0012】また、本発明で使用されるポリエステルカーボネット樹脂は、ジヒドロキシ化合物、ジカルボン酸化合物およびカーボネット前駆体とを反応させて得る事ができる。

【0013】本発明で使用される前記式(1)で示されるジヒドロキシ成分としては、例えば9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-tert-ブチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシイソプロポキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(2-ヒドロキシイソプロポキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(3-ヒドロキシネオベンチルオキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-(3-ヒドロキシネオベンチルオキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられ、なかでも9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンが好ましく使用される。

【0014】また、前記式(1)で示されるジヒドロキシ成分以外のジヒドロキシ成分としては、通常ポリカーボネット樹脂またはポリエステルカーボネット樹脂のジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、例えばハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(ビスフェノールE)、2, 2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンタン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン(ビスフェノールM)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(ビスクレゾールフルオレン)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(ビスフェノールフルオレン)などが挙げられ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールZ、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールM、ビスクレゾールフルオレンが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0015】前記ジカルボン酸化合物としては、テレタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が好ましく、これらのジカルボン酸は酸クロライドまたはエステル化合物として反応させることができると好ましく採用される。また、ポリエステルカーボネット樹脂を製造する際に、ジカルボン酸は、前記ジヒドロキシ成分とジカルボン酸成分との合計を100モル%とした時に、0.5～4.5モル%の範囲で使用することが好ましく、1～4.0モル%の範囲で使用することがより好ましい。

【0016】本発明で使用されるポリカーボネット樹脂およびポリエステルカーボネット樹脂は、通常のポリカーボネット樹脂およびポリエステルカーボネット樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えばジヒドロキシ成分、二官能性カルボン酸にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネット前駆物質を反応させる方法により製造される。次にこれらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

【0017】カーボネット前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはビリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40°Cであり、反応時間は数分～5時間である。

【0018】カーボネット前駆物質として炭酸ジエステルを用い、エステルを換元して不活性ガスを用いて所

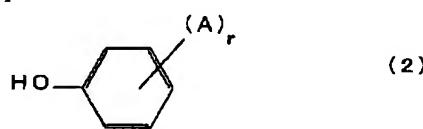
定割合の芳香族ジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～350°Cの範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0019】本発明で使用されるポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂は、その重合反応において、末端停止剤として通常使用される单官能フェノール類を使用することができる。殊にカーボネート前駆物質としてホスゲンを使用する反応の場合、单官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られた樹脂は、末端が单官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。

【0020】かかる单官能フェノール類としては、下記一般式(2)で表される单官能フェノール類を示すことができる。

【0021】

【化3】



【0022】[式中、Aは水素原子、炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基あるいはアリールアルキル基であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である。]前記单官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。

【0023】前記ポリカーボネート樹脂およびポリエス 40 テルカーボネート樹脂は、そのポリマーを塩化メチレンに溶解した溶液を20°Cで測定した極限粘度が0.3～1.5の範囲が好ましく、0.35～1.3の範囲のものがより好ましく、0.4～1.2の範囲のものが特に好ましい。極限粘度が上記範囲内であるとフィルム強度が強く、溶融粘度および溶液粘度が適当で、取り扱いが容易であり好ましい。

【0024】本発明の光学フィルムを構成するポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂は、その100μmのフィルムの光緑透過率が89%以上で、50

あることが好ましい。

【0025】また、本発明の光学フィルムは、未延伸の場合無荷重下で測定したリターデーションが20nm以下であることが望ましい。また、このフィルムを延伸した位相差フィルムの無荷重下で測定したリターデーションが100～1200nmであることが望ましい。未延伸フィルムを液晶基板用フィルムとして用いる場合リターデーションが大きいとコントラストに劣り好ましくない。また、延伸した位相差フィルムで着色を解消するためにはリターデーションは100～1200の範囲が好ましい。

【0026】本発明の光学フィルムに使用されるポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂は、耐熱性が高いことが加工耐久性を高めるために重要であり、ガラス転移温度(Tg)で120°C以上が好ましく、140°C以上がより好ましい。主鎖に芳香族基を有するポリカーボネート樹脂やポリエステルカーボネート樹脂は透明性、耐熱性に優れ、フィルムに適した材料として好ましく用いられる。また、これらを2種以上ブレンドしても用いることができる。

【0027】本発明において、前記ポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂に必要に応じて、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。かかるリン化合物の配合量は、前記樹脂に対して0.0001～0.05重量%が好ましく、0.0005～0.02重量%がより好ましく、0.001～0.01重量%が特に好ましい。このリン化合物を配合することにより、かかる樹脂の熱安定性が向上し、成形時における分子量の低下や色相の悪化が防止される。

【0028】かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸およびこれらのエステルよりなる群から選択される少なくとも1種のリン化合物であり、好ましくは下記一般式

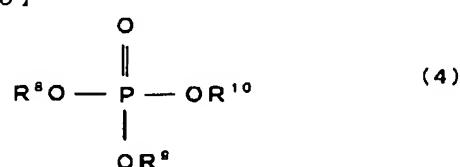
【0029】

【化4】



【0030】

【化5】



【0031】

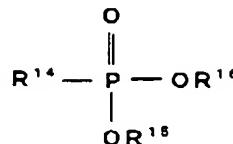
【化6】



(5)

【0032】

【化7】



【0033】 [式中、R<sup>5</sup>～R<sup>16</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの炭素数1～20のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどの炭素数6～15のアリール基またはベンジル、フェニルなどの炭素数7～18のアラルキル基を表し、また1つの化合物中に2つのアルキル基が存在する場合は、その2つのアルキル基は互いに結合して環を形成してもよい。] よりなる群から選択された少なくとも1種のリン化合物である。

【0034】 上記(3)式で示されるリン化合物としては、例えばトリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルベンタエリスリトールジホスファイトなどが挙げられる。

【0035】 上記(4)式で示されるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられ、上記(5)式で示されるリン化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニルホスホナイトなどが挙げられ、また上記(6)式で示される化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジブ

10

20

30

40

50

ロビルなどが挙げられる。

【0036】 これらのリン化合物のなかで、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4-ジフェニルホスホナイトが好ましく使用される。

【0037】 前記ポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂には、酸化防止の目的で通常知られた酸化防止剤を添加することができる。その例としてはフェノール系酸化防止剤を示すことができ、具体的には例えばトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げられる。これら酸化防止剤の好ましい添加量の範囲は前記樹脂に対して0.0001～0.05重量%である。

【0038】 さらに前記ポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂には、必要に応じて一価または多価アルコールの高級脂肪酸エステルを加えることもできる。

【0039】 かかる高級脂肪酸エステルとしては、炭素原子数1～20の一価または多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルであるのが好ましい。また、かかる一価または多価アルコールと飽和脂肪酸との部分エステルまたは全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、ベンタエリスリトールモノステアレート、ベンタエリスリトールテトラステアレート、ブロビレングリコールモノステアレート、ステアリルステアレート、バルミチルバルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルバルミテート、2-エチルヘキシルステアレートなどが挙げられ、なかでもステアリン酸モノグリセリド、ベンタエリスリトールテトラステアレート

が好ましく用いられる。

【0040】かかるアルコールと高級脂肪酸とのエステルの配合量は、前記樹脂に対して0.01～2重量%が好ましく、0.015～0.5重量%がより好ましく、0.02～0.2重量%がさらに好ましい。配合量がこの範囲内であれば離型性に優れ、また離型剤がマイグレートし金属表面に付着することもなく好ましい。

【0041】前記ポリカーボネート樹脂およびポリエステルカーボネート樹脂には、さらに光安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤などの添加剤、他のポリカーボネート樹脂や他の熱可塑性樹脂を本発明の目的を損なわない範囲で添加することもできる。

【0042】前記ポリカーボネート樹脂またはポリエステルカーボネート樹脂からフィルムを製造する方法としては、厚みの均一性に優れ、ゲル、ブツ、フィッシュアイ、スクランチ等の光学欠点の生じない方法が好ましく、例えば溶剤キャスト法、溶融押出し法、カレンダー法等が挙げられる。なかでも、本発明の樹脂フィルムが好適に使用される光学用途は高度な均一性を要求するために、溶液からのキャスティング法が好ましく採用される。キャスティング法は、一般にはダイから溶液を押出すキャスティング法、ドクターナイフ法等が好ましく用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロホルム、ジオキソラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の有機溶媒が好ましい。これらは一種でもよいし、二種以上の混合溶媒でもよい。液晶ディスプレー用フィルムは厚膜であり、溶液濃度は15重量%以上、好適には20重量%以上の高濃度溶液が好ましく用いられる。

【0043】前記ポリカーボネート樹脂またはポリエステルカーボネート樹脂フィルムの膜厚は用途に応じて選択すればよいが、50～500μmの範囲が好ましく、80～300μmの範囲がより好ましく用いられる。この範囲内では、位相差フィルムにおいて屈折率異方性に基づく充分なリターデーションが得られ、また液晶基板用フィルム（プラスチック基板）では充分に腰のある（剛直な）フィルムが得られ、また、製膜が容易であり好ましい。さらに、位相差フィルムにおいて延伸により精度良く目的のリターデーションが得られやすく好ましい。

【0044】かかる方法により製造されたフィルムを位相差フィルムとして用いるためには、最適な複屈折特性を有するよう少なくとも一軸方向に延伸配向して位相差フィルムにする。一軸延伸方法としてはテンター法による横一軸延伸、ロール間による縦一軸延伸、ロール間圧延法等の任意の方法を用いることができる。

【0045】延伸温度は用いる樹脂のガラス転移温度（Tg）-50°C以上、Tg+20°C以下が好ましく、Tg-30°C以上、Tg+10°C以下がより好ましい。かかる範囲の温度で延伸することにより、ポリマー分子の運動が凍結されずとなく均一配向が容易になり好ま

しく、また、ポリマーの分子運動が適度であり、延伸による配向の緩和が起り難く、所望した配向度が得られ易く配向抑制が容易になり好ましい。

【0046】また、延伸倍率は目的とするフィルムのリターデーションの大きさに応じて適宜選択すればよい。この値は、延伸温度、膜厚にも依存する。一般に厚膜では延伸倍率は小さくてもよく、薄膜では大きくとる必要がある。STN型液晶ディスプレーに用いる位相差板のリターデーションの値は、一般には100～1200nmであり、好ましくは150～650nmの範囲が用いられる。更にリターデーションの振れ幅は10%以下が好ましく、5%以下が特に好ましい。リターデーションの振れ幅が大きくなりすぎると色補償の偏差が生じ、色むらになりやすい。

【0047】位相差フィルムはバリヤー層およびインジウム、酸化スズをターゲットとした液晶用透明電極を形成した後、偏向板に積層して複合偏向板として好ましく用いられる。この複合偏向板は、通常の偏向板の光学軸と位相差フィルムの光学軸を40～50度の範囲で単層または複層張り合わせることにより形成できる。この複合偏向板は耐熱耐久性に優れ、リターデーションの経時変化が少ない等の優れた特徴を有する。

【0048】また、延伸フィルム特性の一つにフィルム面内方向の屈折率nxとnyの平均値と厚み方向の屈折率nzの差の絶対値とフィルム厚みt（nm）の積で規定されるK値=| (nx+ny)/2 - nz | × tがあり、K値が大きくなると液晶表示素子として用いた場合に表示が浮いて見える等視野角が狭くなるため、この値は好ましくは120nm以下、より好ましくは80nm以下に押さえるのが好ましい。

【0049】また、液晶セルの片面または両面に偏向板を配置した液晶表示パネルは、視面側の偏向板と液晶セルの間に前記位相差フィルムを配することにより、液晶の複屈折による着色を解消した白黒表示の液晶表示パネルを形成することができ、更に白黒表示用液晶パネルにカラーマスクを被せRGBの3色を発色させることによりフルカラーの液晶表示パネルを形成することができる。

【0050】本発明のポリカーボネート樹脂またはポリエステルカーボネート樹脂より形成されるフィルムは、光学フィルムとして使用する際に、透明性、色相および耐熱性が極めて良好で、液晶表示に優れる。該フィルムは例えば、得られたフィルムの両面にガスバリヤー膜、耐溶剤膜を付けたり、透明導電膜や偏光板と共に液晶基板用フィルムまたは位相差フィルム等の液晶ディスプレー用フィルム等の光学フィルムとして、特に位相差フィルム用途に好適に用いられ、具体的には、ポケベル、携帯電話、ハンディーターミナル、種々の表示素子等に有利に使用することができる。

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、実施例中の部は重量部であり、%は重量%である。評価は下記の方法によった。

(1) 極限粘度：ポリマーを塩化メチレンに溶解し20°Cの温度で測定した。

(2) ガラス転移点 (Tg)：デュポン社製910型DSCにより測定した。

(3) 引張り破断強度、引っ張り破断伸度：実施例で得られた厚み0.1mmのフィルムの引張り破断強度、引っ張り破断伸度をオリエンテック製テンション万能試験機を用いて測定した。

(4) フィルムのb値：実施例で得られた厚み0.1mmのフィルムを、C光源により日立U-3000分光光度計を用いて測定した。

(5) 全光線透過率：ASTM D-1003に準拠して日本電色(株)シグマ80により測定した。

【0052】[実施例1] 温度計、攪拌機、滴下漏斗付き反応器にビリジン38部および塩化メチレン360部を仕込み、これに9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(以下“BHEPF”と略称することがある)48.4部を溶解し、攪拌下15~25°Cでホスゲン9.6部を25分を要して吹き込んだ。ホスゲン吹込みと同時にテレフタル酸クロライド10.4部(ヒドロキシ成分とジカルボン酸成分の合計モル数に対して30モル%)、およびp-tert-ブチルフェノール0.54部を塩化メチレン100部に溶解して滴下した。ホスゲン吹き込み終了後、さらに28~33°Cで1時間攪拌して反応を終了した。反応終了後、生成物を塩化メチレンで希釈して水洗したのち塩酸酸性にして水洗し、水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになったところで、塩化メチレン相を濃縮、脱水してポリエステルカーボネート樹脂濃度が20%の溶液を得た(ポリマー収率95%)。このポリマーのエステル基の割合は59モル%(エステル基とカーボネート基との合計100モル%)、極限粘度は0.457、Tgは155°Cであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様の方法により100μmの厚みのフィルムを得た。キャスティング製膜性は良好で、全光線透過率は90%であった。次いで、このフィルムをテンター法により155°Cで100%一軸延伸し、実施例1と同様の方法で液晶表示させたところ、視野角の広い鮮明なフルカラー表示が得られた。

【0053】このポリカーボネート溶液を20°CでTダイより移動しているステンレス板上に流延し、徐々に温度を上げながら塩化メチレンを蒸発し、ステンレス板より剥離して更に加熱して塩化メチレンを除去して100μmの厚みのフィルムを得た。キャスティング製膜性は良好で、このフィルムのb値は0.5、全光線透過率は90%、破断強度は78.4MPa、引っ張り破断伸度は20%であった。次いで、このフィルムをテンター法により160°Cで100%一軸延伸した。この一軸延伸したフィルムにバリヤー層および液晶用透明電極をスパッタリングした後、粘着剤を用いて偏向板の片面に光学軸が45度になるように接着して複合偏向板を得た。次いでこのものをSTN液晶表示装置の液晶セルと上部偏向板の間に貼り合わせて用いたところ、視野角が広く

背景色が白、表示色が黒のコントラストのよい白黒表示が得られた。またこの上部にカラーフィルターを被せ、RGBのセルを白黒のグレー濃度で発色表示させることにより、鮮明なフルカラー表示が得られた。

【0054】[実施例2]攪拌機付きステンレス製反応釜にBHEPF 24.2部(ヒドロキシ成分の合計モル数に対して50モル%)、ビスフェノールA 13.6部(ヒドロキシ成分の合計モル数に対して50モル%)、ジメチルテレフタレート8.2部(ヒドロキシ成分とジカルボン酸成分の合計モル数に対して25モル%)、ジメチルイソフタレート1.7部(ヒドロキシ成分とジカルボン酸成分の合計モル数に対して5モル%)およびジフェニルカーボネート20.8部を仕込み、これに触媒としてテトラブトキシチタン $6 \times 10^{-3}$ 部を加え、200~220°Cで脱メタノールおよび脱フェノールを行った。殆ど留出が終了した後リン酸トリメチル1μlおよび0.5%酸化ゲルマニウム水溶液0.1mlを加え、260~280°Cまで徐々に昇温すると同時に徐々に減圧度を上げて13.3Paにした。溶融粘度が十分になった後反応を停止し、ポリエステルカーボネート樹脂46.4部(収率97%)を得た。このポリマーのエステル基の割合は58モル%(エステル基とカーボネート基との合計100モル%)、極限粘度は0.457、Tgは155°Cであった。このポリカーボネート溶液を実施例1と同様の方法により100μmの厚みのフィルムを得た。キャスティング製膜性は良好で、全光線透過率は90%であった。次いで、このフィルムをテンター法により155°Cで100%一軸延伸し、実施例1と同様の方法で液晶表示させたところ、視野角の広い鮮明なフルカラー表示が得られた。

【0055】[実施例3]実施例2の装置を用いて、BHEPFを439部、ジフェニルカーボネート214部およびテトラメチルアンモニウムヒドロキシド9.1×10<sup>-3</sup>部を仕込み、窒素置換後140°Cで溶融した。30分攪拌後、内温を180°Cに昇温しながら徐々に減圧し1.33×10<sup>4</sup>Paで30分間反応させ生成するフェノールを留去した。ついで200°Cに昇温しつつ徐々に減圧し、6.67×10<sup>3</sup>Paで30分間フェノールを留出せしめ反応させた。さらに220~260°C、1.33×10<sup>2</sup>Paまで徐々に昇温減圧し、最終的に1.33×10<sup>2</sup>Pa以下で1時間反応後、末端停止剤としてビス(2-メトキシカルボニルフェニル)カーボネート10.3部を添加して260°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで30分間攪拌後ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩1.2×10<sup>-2</sup>部を添加し攪拌し反応を終了した(ポリマー収率99%)。このポリマーの極限粘度は1.15、Tgは145°Cであった。このポリマーの塩化メチレン溶液から実施例1と同様の方法により100μmの厚みのフィルムを得た。キャスティング製膜性は良好で、このフルムの全光線透過率

は90%であった。次いで、このフィルムをテンター法により145°Cで100%一軸延伸し、実施例1と同様の方法で液晶表示させたところ、視野角の広い鮮明なフルカラー表示が得られた。

【0056】【実施例4】実施例2の装置を用いて、BHEPF219部(ジヒドロキシ成分の合計量の50モル%)、ビスフェノールA114部(ジヒドロキシ成分の合計量の50モル%)、ジフェニルカルボネート218部およびテトラメチルアンモニウムヒドロキシド9.1×10<sup>-3</sup>部、カセイソーダ4.0×10<sup>-4</sup>部を仕込み、実施例3と同様にして反応し、ポリマーを得た(収率99%)。このポリマーの極限粘度は1.09、T<sub>g</sub>は147°Cであった。このポリマーの塩化メチレン溶液から実施例1と同様の方法により100μmの厚みのフィルムを得た。次いで、このフィルムをテンター法により147°Cで100%一軸延伸し、実施例1と同様の方法で液晶表示させたところ、視野角の広い鮮明なフルカラー表示が得られた。

【0057】【比較例1】実施例1の装置を用いて、25%カセイソーダ水溶液89部、イオン交換水464部、ハイドロサルファイト0.14部、ビスフェノールA71部を溶解し、塩化メチレン173.4部を加えて\*

10 \*激しく攪拌しながら20~25°Cでホスゲン34.4部を約100分かけて吹き込み反応した。ホスゲン吹き込み終了後、48.5%カセイソーダ水溶液5.3部、p-tetra-ブチルフェノール0.75部を加えて乳化させ4時間攪拌を続けて反応を終了した。反応終了後塩化メチレン400部を加えて希釈し、イオン交換水を用いて水洗を繰り返して精製後、塩化メチレン層を分離し、塩化メチレンを蒸発濃縮して濃度20%のポリカルボネート溶液を得た(収率98%)。このポリマーの極限粘度は0.812、T<sub>g</sub>は154°Cであった。このポリマーの塩化メチレン溶液から実施例1と同様の方法により100μmの厚みのフィルムを得た。次いで、このフィルムをテンター法により154°Cで100%一軸延伸した。この一軸延伸したフィルムを実施例1と同様の方法で液晶表示させたところ、液晶表示は視野角が狭く、黒表示における着色があり、それによりコントラストが劣り、視認性を損なっていた。

## 【0058】

20 【発明の効果】本発明の光学フィルムは、透明性、色相および耐熱性が良好で、液晶表示に優れ、プラスチック板、位相差フィルム等の液晶ディスプレー用フィルム材料として好適に用いられる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
G 02 F 1/13363  
// C 08 L 69:00

## 識別記号

F I  
G 02 F 1/13363  
C 08 L 69:00

## テーマコード(参考)

F ターム(参考) 2H049 BA06 BA25 BA42 BB44 BC03  
BC22  
2H090 HB06X JB03 LA06  
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z  
FB02 LA30  
4F071 AA50 AF29 AF30 AF35 AF45  
AH12 AH16 BA02 BB02 BC01  
BC02  
4J029 AA09 AB01 AB07 AC01 AD10  
AE03 AE04 BB04 BB05 BB10  
BB12 BB13 BB18 BC09 BD09  
BF03 BF21 HA01 HC01